

Dual LCMS系统分析肯定列表中限制农药

从2006年5月29日日本开始实施肯定列表制，农作物、畜牧水产品中很多农药以及兽药被列为检测对象。推荐使用色谱质谱联用（GCMS，LCMS等）的同时分析方法，满足这些检测目标物的高效率分析。根据农

作物杂质成分的多样性，有时能够很好地进行分析，有时分析结果不理想。前处理的目的是从食品基质中只提取目标化合物，但随着检测化合物的增多，可能会牺牲对化合物的选择性或者特异性。

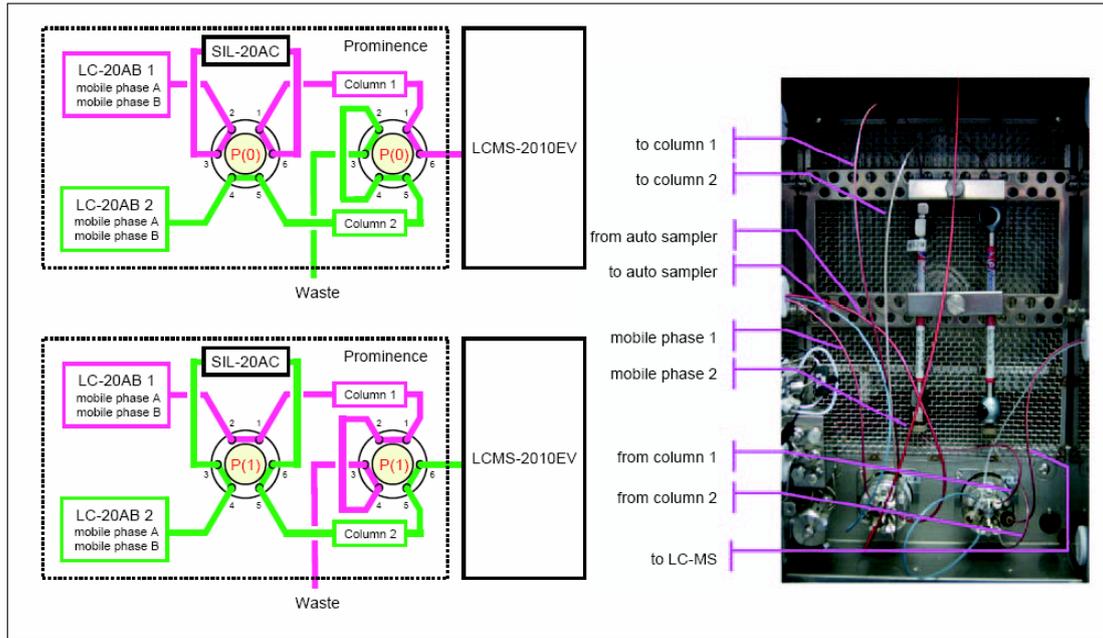


图1 Dual LC-MS系统的流路图以及柱温箱内部

在以往使用色谱仪的分析中，会受到干扰成分的影响，为了去除干扰成分，一般是进行提纯操作（前处理操作），改变色谱分析条件，使之与干扰成分进行分离。这一般是在发生问题时才进行再次分析，但不稳定的农药等样品在再次分析的准备期间可能会发生变化。能够一直保证分离选择性的、以两种条件自动进行LCMS分析的装置的双Dual LCMS系统是较好的选择。

图1表示Dual LCMS系统的流路图。如果使用本公司的LCMS，则只需在常规的LCMS系统上追加一台送液泵（LC-20AB）和两个2位6通阀（FCV-12AH），就可构筑起Dual LCMS系统。两种条件可以根据分析目的自由选择，在此使用了乙腈-甲酸水溶液体系和通知法中也采用的甲醇-醋酸铵水

溶液体系。两次分析同时进行会产生分析时间的问题，因此，将流动相流量设置为0.4mL/min（通常的2倍），设定程序，通过柱切换使梯度洗脱后的色谱柱清洗及柱平衡与分析同时进行（LCMSsolution 的标准功能）。

图2表示使用Dual LCMS系统按照条件①以及②进行农药分析的结果。表1表示各农药的SIM监测离子，在条件①以及②下的保留时间。这些信息保存在定量分析的化合物表中，可以确认定量计算结果（MS定量表），还可通过比较条件①以及②所得到的峰（MS定量图），简单地判断是否对错误的峰进行了定量以及定量值是否有大的误差（是否与杂质一起进行了定量）等。当有共流峰时，使用质谱的提取质量色谱图进行

定性。对于农产品、畜牧水产品中的多成分 因此分析难度高。
同时分析，需要确认其中不含有某些成分，

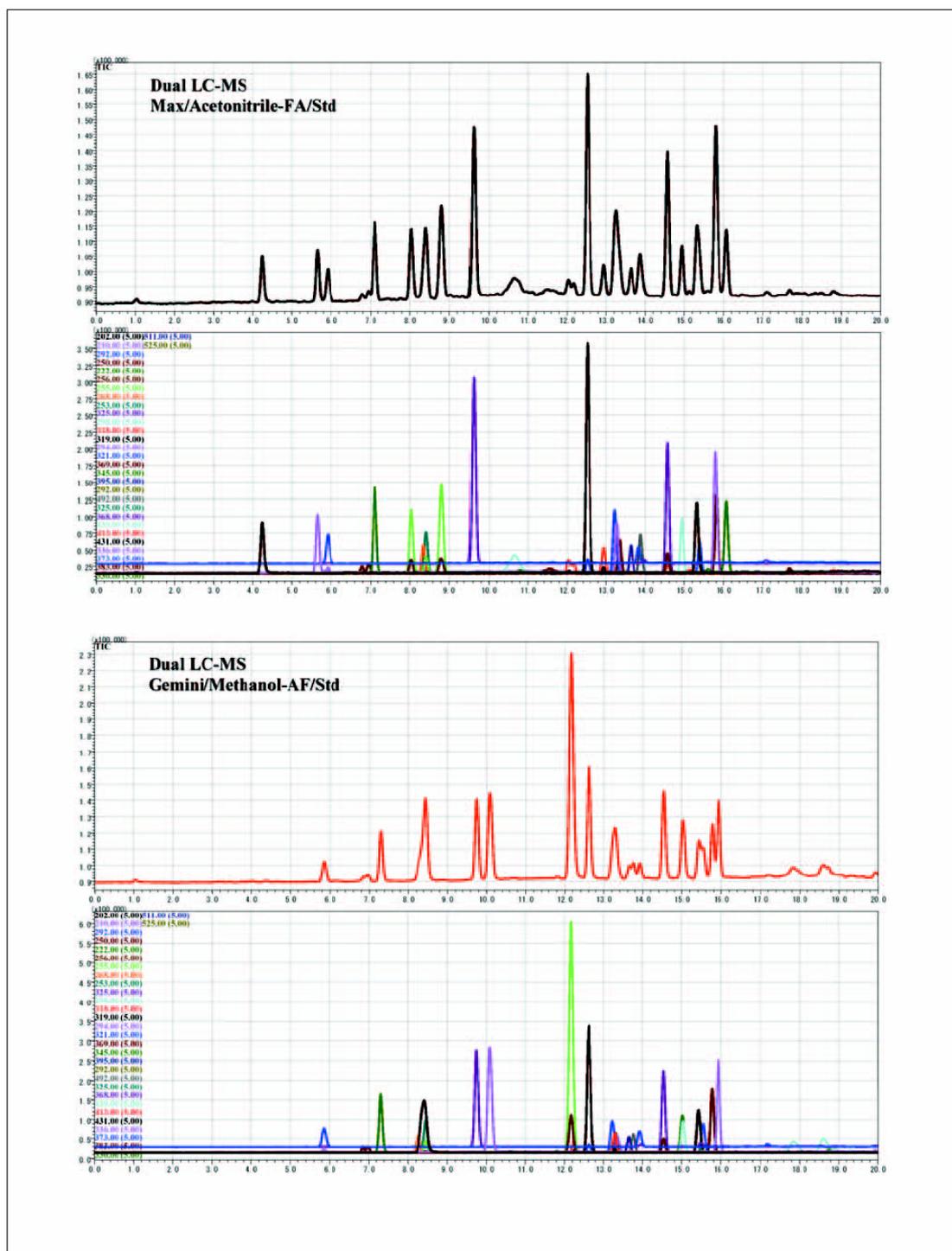


图2 条件1（上）以及条件2（下）的目标化合物的SIM色谱图

图3 按照通知试验法前处理（使用乙腈的提取，盐析，脱水，浓缩，使用ENVICarb/LC-NH₂柱的提纯）实际样品后进行LC-MS分析的结果（一部分）。吡虫啉以及氰霜唑在各条件下都在预先的保留时间上出现了相同强度的峰，可判断样品中含有这两种农药。另一方面，甲菌定、莎稗磷

在其中一种条件下不确定是否存在，在另一种条件下，保留时间不一致，因此可以判断这个峰不是甲菌定、莎稗磷。在实际分析中常以确认不含某种农药的分析为主，因此，常常遇见像甲菌定、莎稗磷这样的色谱图。保留时间的不同是较简单的证明。

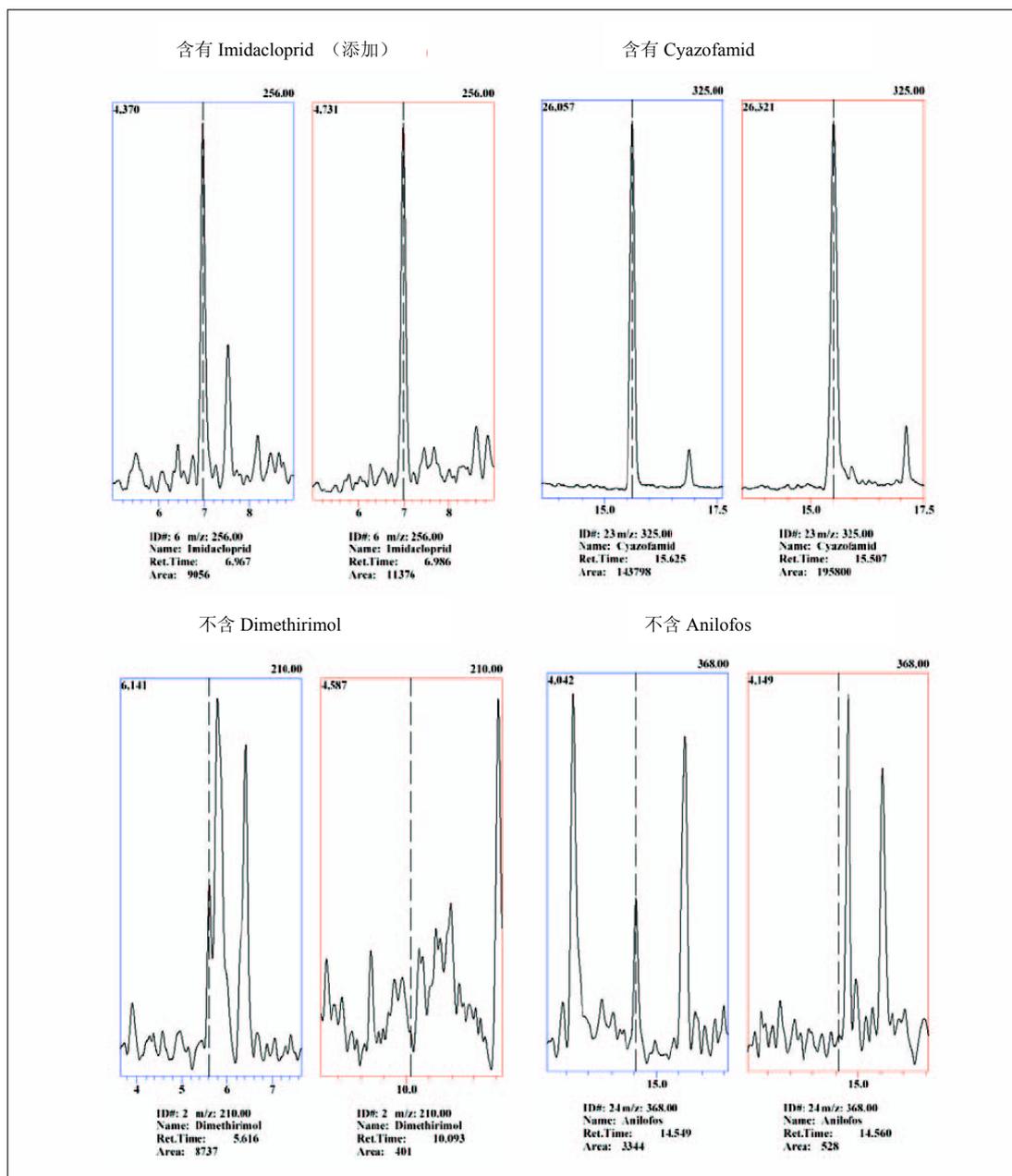


图3 使用Dual LCMS系统获得的典型的农药成分的峰轮廓图

表 1 对象化合物的定性信息 (监测离子和2个条件下的保留时间)

Compounds	m/z	tR		Compounds	m/z	tR	
		Max	Gemini			Max	Gemini
Thiabendazole	202	4.30	8.44	Simeconazole	294	13.33	13.40
Dimethirimol	210	5.68	10.13	Iprovalicarb	321	13.29	13.26
Thiamethoxam	292	5.93	5.90	Methoxyfenozide	369	13.38	13.35
Clothianidin	250	6.82	6.89	Chromafenozide	395	13.68	13.69
Chloridazon	222	7.14	7.35	Naproanilide	292	13.88	13.98
Imidacloprid	256	6.98	7.02	P 492	492	13.93	13.80
Ferimzone E	255	8.12	12.21	Cyazofamid	325	15.60	15.53
Ferimzone Z	255	8.86	12.22	Anilofos	368	14.61	14.57
Oxycarboxin	268	8.41	8.29	Pyrazolynate	439	14.99	15.07
Thiacloprid	253	8.48	8.49	Cyflufenamid	413	15.18	14.55
Azamethiphos	325	9.69	9.80	Benzofenap	431	15.35	15.47
Tridemorph 1	298	10.74	17.86	Cloquintocet-mexyl	336	15.83	15.96
Tridemorph 2	298	10.74	18.64	Quizalofop-ethyl	373	15.43	15.58
Azinphos-methyl 1	318	12.10	12.29	Furathiocarb	383	15.86	15.82
Azinphos-methyl 2	318	12.22	13.35	Tralkoxydim	330	16.12	15.07
Pyrifthalid	319	12.52	12.67	Milbemectin A3	511	17.16	17.32
				Milbemectin A4	525	17.99	17.72

表2 分析条件

色谱柱 1 : Phenomenex Synergi 4 μ MAX-RP 80A(2mmI.D. \times 150mmL.)	色谱柱 1 : Phenomenex Synergi 4 μ MAX-RP80A(2mmI.D. \times 150mmL.)
流动相 1A : 0.1%甲酸水溶液	流动相 1A : 0.1%甲酸水溶液
流动相 1B : 乙腈	流动相 1B : 乙腈
梯度洗脱 1 : 5%B (0min) \rightarrow 100%B (17-20min) \rightarrow 5%B(20.1-22min)	梯度洗脱 1 : 5%B (0min) \rightarrow 100%B (0.1-10min) \rightarrow 5%B (10.1-22min)
色谱柱 2 : Phenomenex Gemini 5 μ C ₁₈ 110A (2mmI.D. \times 150mmL.)	色谱柱 2 : Phenomenex Gemini 5 μ C ₁₈ 110A (2mmI.D. \times 150mmL.)
流动相 2A : 5mmol/L 甲酸铵水溶液	流动相 2A : 5mmol/L 甲酸铵水溶液
流动相 2B : 5mmol/L 甲酸铵甲醇溶液	流动相 2B : 5mmol/L 甲酸铵甲醇溶液
梯度洗脱 2 : 5%B (0min) \rightarrow 100%B (0.1-10min) \rightarrow 5%B (10.1-22min)	梯度洗脱 2 : 5%B (0min) \rightarrow 100%B (17-20min) \rightarrow 5%B(20.1-22min)
流速 : 0.4mL/min	流速 : 0.4mL/min
柱温 : 40 $^{\circ}$ C	柱温 : 40 $^{\circ}$ C
阀位置 : 0/0(色谱柱 1: 分析; 色谱柱 2: 清洗, 平衡)	阀位置 : 1/1(色谱柱 1: 清洗, 平衡; 色谱柱 2: 分析)
电压: +4.5kV(ESI-Negative mode)	干燥气压力: 0.15MPa
CDL 温度: 200 $^{\circ}$ C	CDL 电压: C-mode
加热块温度: 200 $^{\circ}$ C	Q-array DC 电压: S-mode
雾化气流速: 1.5L/min	Q-array RF 电压: S-mode
SIM: 见表 1	

注: 数据出自日本 CSC